

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

1

51

Int. Cl.:

C 09 j, 3/14

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

22 i2, 3/14

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 411 169

Aktenzeichen: P 24 11 169.1

Anmeldetag: 8. März 1974

Offenlegungstag: 12. September 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

9. März 1973

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

339593

54

Bezeichnung:

Druckempfindlicher Klebstoff.

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

National Starch and Chemical Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Endlich, F., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 8034 Unterpfaffenhofen

72

Als Erfinder benannt:

Skoultchi, Martin M., Somerset; Davis, Irwin J., Somerville;
N.J. (V.St.A.)

DT 2411 169

DIPL.-PHYS. F. ENDLICH
PATENTANWALT

8034 UNTERPFAFFENHOFEN 8. März 1974
POSTFACH Dr.K/R

TELEFON (MÜNCHEN) 84 36 38
PHONE

TELEGRAMMADRESSE: PATENDLICH MÜNCHEN
CABLE ADDRESS:

TELEX 5 212 308 PATE

DIPL.-PHYS. F. ENDLICH, D-8034 UNTERPFAFFENHOFEN, POSTFACH

2411169

Meine Akte: 3457

Anmelder: National Starch and Chemical Corporation,
750 Third Avenue, New York 10017, N.Y., USA

Druckempfindlicher Klebstoff

Die Erfindung betrifft einen druckempfindlichen Klebstoff gemäss Oberbegriff des Hauptanspruchs.

Die Erfindung betrifft insbesondere druckempfindliche Klebstoffe, die sich auf Copolymeren aufbauen, die durch Copolymerisation von mindestens einer äthylenisch ungesättigten, ultraviolett sensibilisierenden Verbindung mit einem Alkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure oder mindestens einem dieser Ester in Kombination mit mindestens einem Vinylester hergestellt worden sind. Die Klebstoffe sind durch ihre verbesserte Kohäsionskraft charakterisiert, die von der Vernetzung herrührt, die durch die Ultraviolettstrahlung induziert wird.

Bekanntlich stellen druckempfindliche Klebstoffe eine Klasse von Klebstoffmitteln dar, die beim Aufbringen auf ein geeignetes Substrat die Eigenschaft haben, dass sie bei Raumtemperatur aggressiv und permanent klebrig sind und somit dazu im Stande

409837/0997

sind, an den Oberflächen lediglich durch Anwendung von manuellem Druck zu haften. Klebstoffe dieser Art können auf verschiedene Substrate, z.B. Papier, Gewebe und Kunststofffilme aufgebracht werden, und die resultierenden beschichteten Substrate können sodann zu Bändern und Etiketten verarbeitet werden, die besonders für Abpackungszwecke für eine Vielzahl von Anwendungszwecken, z.B. Auf-den-Markt-bringen, Abschliessen, Verstärken oder Binden, geeignet sind.

Um für die technische Verwendung zufriedenstellend zu sein, muss ein druckempfindlicher Klebstoff gute Klebrigkeits- und Klebrigkeitsretentionseigenschaften haben, d.h. der Klebstoff muss fest an verschiedenen Oberflächen haften und die Klebstofffilme sollten beim Altern weiterhin zäh werden. Eine besonders wichtige Eigenschaft von solchen Klebstoffen bei vielen Anwendungszwecken ist ihre hohe innere Festigkeit, d.h. ihre gute Kohäsion. Diese innere oder Kohäsionsfestigkeit ist ein notwendiges Charakteristikum von allen Klebstoffmischungen, die zur Herstellung von Klebstoffprodukten verwendet werden sollen, die erhebliche Gewichte tragen müssen. Es ist auch erforderlich, dass die Eigenschaft einer hohen inneren Festigkeit den druckempfindlichen Klebstoffen verliehen wird, ohne dass die Klebrigkeits- und Klebrigkeitsretentionseigenschaften nachteilig beeinflusst werden. Bislang wurde eine innere Festigkeit druckempfindlichen Klebstoffen durch solche Maßnahmen verliehen, wie eine Einarbeitung von hochmolekularen Polymeren in die Klebstoffformulierung. Derartige Methoden haben sich jedoch im allgemeinen als nicht zufriedenstellend erwiesen, da eine Kohäsionsfestigkeit nur unter Einbussen der Klebrigkeits- und Adhäsionseigenschaften der Mischung erzielt werden konnte.

Bei der Herstellung von druckempfindlichen Klebstoffen ist es auch schon erforderlich gewesen, die Viskositäts- und Klebeigenschaften sorgfältig miteinander zu koordinieren. Somit ist der Wunsch des Praktikers, niedrigere Feststoffgehalte und/oder hochmolekulare Harze zu verwenden, um optimale druckempfindliche Eigenschaften zu erzielen, notwendigerweise durch die Tatsache

beschränkt gewesen, dass die Viskosität eines solchen Systems über annehmbare Werte für Beschichtungszwecke hinausgehen würde. Daher musste der Praktiker häufig zur Erzielung eines arbeitenden Systems Kompromisse in einer oder mehrerer Hinsicht vornehmen.

Ziel der Erfindung ist es daher, druckempfindliche Klebstoffe zur Verfügung zu stellen, die ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich der Klebrigkeit, der Klebrigkeitsretention und der Kohäsionsfestigkeit haben, und die durch ihre rasche Adhäsion an einer weiten Vielzahl von Substraten charakterisiert sind. Weiterhin soll die Kohäsionsfestigkeit von druckempfindlichen Klebstoffen auf der Basis von Acrylatesterpolymeren verbessert werden, ohne dass die Klebrigkeits- und Adhäsionseigenschaften nachteilig beeinflusst werden. Weiterhin sollen diese verbesserten Eigenschaften durch eine Technik zur Verfügung gestellt werden, die die Anwendung eines breiten Bereiches von Viskositäten und Feststoffgehalten in der grundlegenden Klebstoffmischung gestattet. Schliesslich sollen gemäss der Erfindung diese Klebstoffe dazu einsetzbar sein, um druckempfindliche Bänder bzw. Streifen und Aufkleber herzustellen.

Gemäss der vorliegenden Erfindung wird nun die Kohäsionsfestigkeit von druckempfindlichen Klebstoffen auf Acrylatesterbasis durch eine Technik verbessert, bei welcher ultraviolett sensibilisierende Monomere, wie sie nachstehend beschrieben werden, mit den Ausgangsmonomeren oder -comonomeren copolymerisiert werden. Das resultierende Copolymere wird auf das gewünschte Substrat als Klebstoff aufgeschichtet und sodann wird der Klebstoffüberzug einer Ultraviolettlichtquelle über einen genügenden Zeitraum ausgesetzt, so dass das Copolymere vernetzt wird. Diese Vernetzungstechnik bringt eine erhebliche Verbesserung der druckempfindlichen Eigenschaften der Klebstoffmischungen mit sich. Ferner wird die Kohäsionsfestigkeit verbessert, ohne dass die Klebrigkeits- und Adhäsionseigenschaften der Mischungen verschlechtert werden. Da der Vernetzungsvorgang nach der Beschichtungsstufe durchgeführt wird, besteht kein Erfordernis, dass die Klebstoffmischungen vor der Abscheidung optimale Klebstoff-

eigenschaften zeigen. Sie müssen lediglich eine geeignete Beschichtungsviskosität aufweisen. Dem Praktiker wird hierdurch eine erheblich grössere Flexibilität hinsichtlich der Molekulargewichte des Harzes und der Gesamtfeststoffgehalte, die für die jeweilige Klebstoffmischung verwendet werden, verliehen. Dazu kommt noch, dass der Vernetzungsvorgang deswegen sehr vielseitig ist, weil er gleichermassen auf die druckempfindlichen Klebstoffe in Lösungs-, Emulsions- oder Heißschmelzform anwendbar ist. Somit wird erfindungsgemäss eine erhebliche Verbesserung gegenüber Techniken nach dem Stand der Technik zur Erhöhung der Kohäsionsfestigkeit erzielt, weil erfindungsgemäss ein breites Spektrum von verbesserten Eigenschaften zur Verfügung gestellt wird, ohne dass auf die Zugabe von hochmolekularen Polymeren oder die unerwünschte Anwendung von Wärme, um die chemisch reaktiven Additive mit entsprechenden reaktiven Gruppen auf dem Polymeren zu kombinieren, zurückgegriffen werden muss.

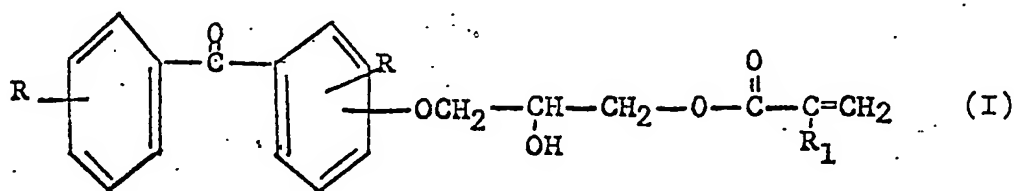
Druckempfindliche Klebstoffe auf der Grundlage von Acrylatester-Homopolymeren und -Copolymeren sind bereits bekannt. Es ist zu beachten, dass die erfindungsgemässe Vernetzungstechnik ohne weiteres auf alle derartigen druckempfindlichen Klebstoffe anwendbar ist.

Hinsichtlich der äthylenisch ungesättigten Comonomeren, die copolymerisiert werden können, um die erfindungsgemässen Klebstoffmischungen auf Copolymerbasis herzustellen, können als Beispiele die normalen, iso-, sekundären oder tertiären Alkylester von Acrylsäure und Methacrylsäure, wobei die Alkylgruppe mindestens 2, vorzugsweise mindestens 4 Kohlenstoffatome in der Kette hat, genannt werden, z.B. Butylacrylat, Hexylacrylat, Heptylacrylat, Octylacrylat, Nonylacrylat, Decylacrylat, Undecylacrylat, Dodecylacrylat etc., sowie die entsprechenden Methacrylatester von Kombinationen davon. Geeignet sind weiterhin Kombinationen aus einem oder mehreren der oben angegebenen Acrylat- und Methacrylatester mit mindestens einem weiteren copolymerisierbaren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe Vinylester, wie Vinylacetat und

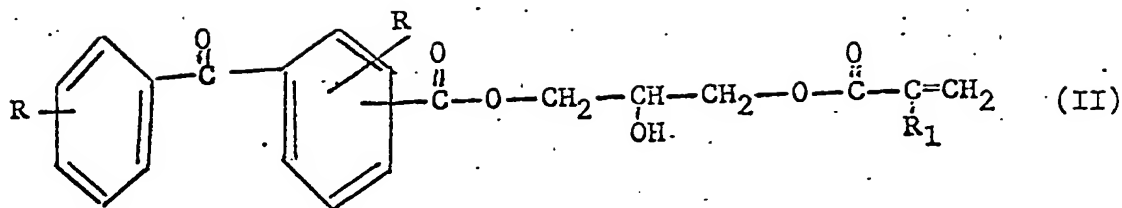
Vinylpropionat, Vinyläther, wie Vinylmethyläther und Vinyläthyläther, Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid, Vinylidenhalogenide, wie Vinylidenchlorid, äthylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und Fumarsäure, Nitrile von äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, wie Acrylnitril, Anhydride von äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäureanhydrid und C₁-C₄-Alkylhalbester von Maleinsäure und Fumarsäure, z.B. Methylhydrogenmaleat und Butylhydrogenfumarat.

Die Ultraviolettlicht sensibilisierenden Comonomeren, die zur Herstellung der erfindungsgemässen Klebstoffe geeignet sind, schliessen die äthylenisch ungesättigten Äther- und Esterderivate von substituierten Benzophenonen sowie diejenigen, die sich von α- und β-Naphthoylphenolen und Benzoesäuren ableiten, die 9-Anthroylphenole und Benzoesäuren und die 3-Phenanthroylphenole und Benzoesäuren, wie sie unten stehend beschrieben werden, ein. Diese Verbindungen sind alle durch Strukturen charakterisiert, bei denen die aromatischen Ringe durch die chromophore Carbonyl-(C=O)-Gruppe verknüpft sind und bei denen eine äthylenisch ungesättigte substituierende Gruppe daran durch eine Äther- oder Esterbindung angefügt ist.

Unter die äthylenisch ungesättigten Äther- und Esterderivate der substituierten Benzophenone, die für die Zwecke der Erfindung geeignet sind, fallen diejenigen mit den allgemeinen Formeln:



und



worin R ein Rest aus der Gruppe Wasserstoff und Niedrigalkyl ist und R₁ für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht.

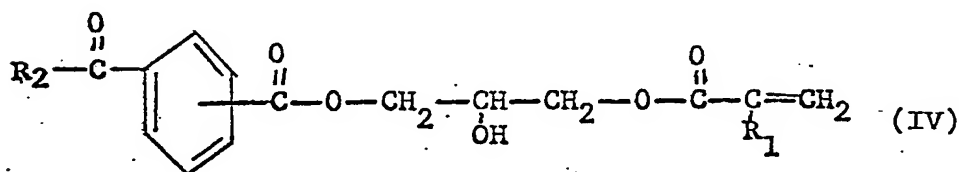
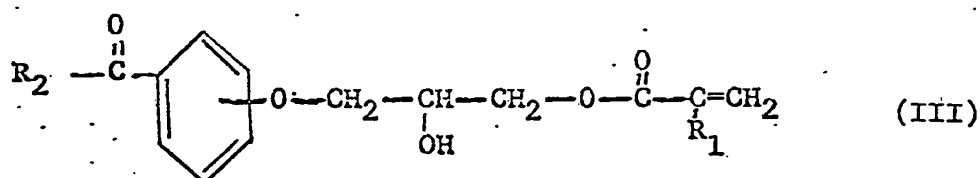
Einige der Verbindungen, die durch die oben beschriebenen substituierten Benzophenonderivate repräsentiert werden und die für die Durchführung dieser Erfindung geeignet sind, sind nachstehend aufgeführt:

(2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-ortho-benzoyl-benzoat;
 (2-Hydroxy-3-acryloxy)-propyl-ortho-benzoyl-benzoat;
 (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propoxy-para-benzoylbenzol;
 (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propoxy-para-(p'-methylbenzoyl)-benzol;
 (2-Hydroxy-3-acryloxy)-propoxy-para-(p'-methylbenzoyl)-benzol;
 (2-Hydroxy-3-acryloxy)-propoxy-para-(m'-methylbenzoyl)-benzol;
 (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-ortho-(m'-methylbenzoyl)-benzol;
 (2-Hydroxy-3-acryloxy)-propyl-ortho-(p'-methylbenzoyl)-benzoat;
 (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propoxy-para-(m'-methylbenzoyl)-benzol
 und (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propoxy-ortho-methyl-para-benzoylbenzol.

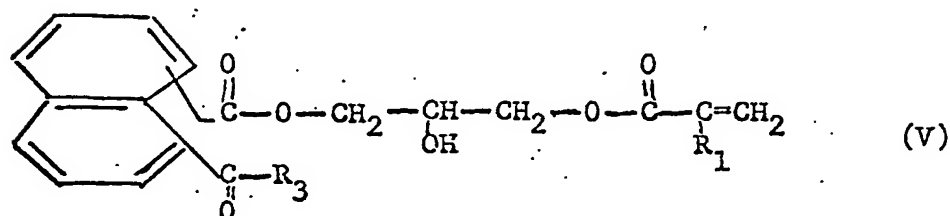
Die oben angeführten Verbindungen sowie andere, die den obigen Definitionen entsprechen und die dazu im Stande sind Polymerisationsreaktionen des Vinyltyps einzugehen, sind für die Durchführung dieser Erfindung sehr gut geeignet. Solche Verbindungen und ihre Herstellungsweise werden genauer in der US-PS 3 429 852 beschrieben.

Im Hinblick auf die anwendbaren Derivate der Naphthoylphenole und Naphthoylbenzoesäuren kann gesagt werden, dass die (9-Anthroyl)-phenole und -benzoesäuren und die (3-Phenanthroyl)-phenole und -benzoesäuren die charakterisierende Struktur zeigen, bei welcher ein aromatischer Ring, der mit einer äthylenisch ungesättigten Äther- oder Estergruppe substituiert ist, an ein mehrkerniges geschmolzenes Ringsystem keto-gebunden ist.

Solche Strukturen werden durch die folgenden allgemeinen Formeln wiedergegeben:



und



Darin hat R_1 die Bedeutung wie sie bei den Strukturen I und II oben definiert wurde. R_2 steht für einen Rest aus der Gruppe

Naphthyl, Anthracenyl und Phenanthracenyl, während R_3 einen Rest aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl und Phenanthracenyl bedeutet.

Verbindungen, die durch die oben beschriebenen Ätherderivate von geschmolzenen polycyclischen aroylsubstituierten Phenolen repräsentiert werden, und die für die Durchführung dieser Erfindung geeignet sind, sind z.B. die folgenden Stoffe:

1-(2-Hydroxy-3-acryloxy)-propoxy-2-(beta-naphthoyl)-benzol;
 1-(2-Hydroxy-3-acryloxy)-propoxy-3-(beta-naphthoyl)-benzol;
 1-(2-Hydroxy-3-acryloxy)-propoxy-4-(beta-naphthoyl)-benzol;
 1-(2-Hydroxy-3-acryloxy)-propoxy-2-(alpha-naphthoyl)-benzol;
 1-(2-Hydroxy-3-acryloxy)-propoxy-2-(9-anthroyl)-benzol;
 1-(2-Hydroxy-3-acryloxy)-propoxy-3-(9-anthroyl)-benzol;
 1-(2-Hydroxy-3-acryloxy)-propoxy-2-(2-phenanthroyl)-benzol;
 1-(2-Hydroxy-3-acryloxy)-propoxy-4-(9-phenanthroyl)-benzol etc.

Verbindungen, die durch die oben beschriebenen Esterderivate von geschmolzenen polycyclischen aroylsubstituierten Benzoesäuren repräsentiert werden und die für die Durchführung dieser Erfindung geeignet sind, sind z.B. die folgenden Stoffe:

1-(2-Hydroxy-3-acryloxy)-propyl-2-(beta-naphthoyl)-benzoat;
 1-(2-Hydroxy-3-acryloxy)-propyl-2-(alpha-naphthoyl)-benzoat;
 1-(2-Hydroxy-3-acryloxy)-propyl-2-(9-anthroyl)-benzoat;
 1-(2-Hydroxy-3-acryloxy)-propyl-2-(9-phenanthroyl)-benzoat;
 1-(2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-3-(beta-naphthoyl)-benzoat;
 1-(2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-3-(alpha-naphthoyl)-benzoat;
 1-(2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-3-(9-anthroyl)-benzoat;
 1-(2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-3-(9-phenanthroyl)-benzoat;
 1-(2-Hydroxy-3-acryloxy)-propyl-8-(alpha-naphthoyl)-naphthoat;
 1-(2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-8-(9-phenanthroyl)-naphthoat.

Die Verbindungen, die der obigen Definition entsprechen, sind dazu im Stande, mit einer weiten Vielzahl von anderen Monomeren

des Vinyltyps, die bei der Herstellung der erfindungsgemässen Polymeren druckempfindlicher Klebstoffe eingesetzt werden, eine rasche Copolymerisation einzugehen. Diese Verbindungen und ihre Herstellungsweise sind genauer in der US-PS 3 575 925 beschrieben.

Für den Fachmann wird ersichtlich, dass die Herstellung der oben beschriebenen Polymeren unter Anwendung der bekannten, durch frei Radikale initiierten Polymerisationsweisen durchgeführt werden kann. Somit können die Polymere in Lackform erhalten werden, indem ein Gemisch der ausgewählten Monomere zusammen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel, z.B. Methylchlorid, Äthylacetat, Äthylformiat, Heptan, Cyclohexan, Toluol und dergleichen, in Gegenwart eines Freie-Radikale-Initiators, z.B. von Azobisisobutyronitril oder Benzoylperoxyd, erhitzt werden. Gleichermassen können die Polymere auch in Latexform hergestellt werden, indem eine wässrige Emulsion der jeweiligen Monomeren in Gegenwart des Freie-Radikale-Initiators umgesetzt wird. In jedem Fall sollte der Harzfeststoffgehalt der Polymerlösung oder -emulsion über etwa 20 Gew.% hinausgehen. Es sollte beachtet werden, dass die Herstellung von verschiedenen druckempfindlichen Klebstoffen auf der Basis von Acrylatesterpolymeren in den US-PS 3 535 295 und 3 575 925 bereits beschrieben ist.

Das Acrylatpolymere kann auch in Heißschmelzform mit einem Feststoffgehalt von 100 % hergestellt werden, um die Vorteile auszunützen, die den Heißschmelzprodukten eigen sind, z.B. die leichte Lagerung, der leichte Transport und die leichte Anwendbarkeit und dergleichen. Solche Heißschmelzen werden durch Lösungspolymerisation der ausgewählten Monomeren nach der oben beschriebenen Verfahrensweise und anschliessender Entfernung des gesamten Lösungsmittels und Abkühlung hergestellt, so dass die trockene feste Heißschmelzform erhalten wird.

Die neuen erfindungsgemässen Klebstoffprodukte auf Copolymerbasis können etwa 0,1 bis 50,0 Gew.% der ultraviolett sensibilisierenden Komponente, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomer-

gemisches, enthalten. Bei der Durchführung dieser Erfindung wird es jedoch bevorzugt, dass 0,2 bis 5,0 Gew.-% dieser Komponente, bezogen auf das Monomergewicht, verwendet werden, damit eine angemessene Vernetzung des resultierenden Copolymeren gewährleistet wird. Die Copolymere sollten vorzugsweise einen minimalen Acrylat- oder Methacrylat-Monomergehalt von etwa 35 Gew.-% haben, damit angemessene Druckempfindlichkeitseigenschaften verliehen werden. Die anderen Monomerkomponenten, wie Vinylacetat und die Konzentrationen, in denen sie in dem Copolymeren verwendet werden, bestimmen sich sodann auf der Basis der Eigenschaften, die für das Endprodukt gewünscht werden und des speziellen Endanwendungszwecks.

Gemäss der Erfindung hat das resultierende Copolymere vor der Bestrahlung im allgemeinen einen Williams Plastizitätswert, der sich von einem extrem niedrigen unmessbaren Wert bis zu einem Wert von nicht grösser als 2,0 erstreckt. Es sollte beachtet werden, dass nach Vernetzung des Copolymeren durch Aussetzen an Ultraviolettlicht gemäss dieser Erfindung der Williams Plastizitätswert immer höher ist als der Wert vor der Vernetzung.

Die Plastizität kann als die Eigenschaft eines polymeren Materials definiert werden, die es gestattet, dass dieses permanent und kontinuierlich ohne Bruch nach Anwendung einer Kraft deformiert wird. Diese Eigenschaft wird unter Verwendung eines Williams Plastometers bestimmt, das von Scott Testers, Inc., hergestellt wird und das den Normwerten der ASTM-Methode D-926 genügt.

Zur Bestimmung der Williams Plastizitätswerte wird ein Film mit einer Trockendicke von 50,8 bis 76,2 μ des zu untersuchenden Copolymeren auf ein herkömmliches Trennblatt gegossen. Der trockene Film wird von dem Trennblatt abgeschält und zu einer festen zylindrischen Scheibe mit den ungefähren Abmessungen: Breite: 14,29 mm, Länge: 2 cm und mit einem Gewicht von genau 1,8 g verformt. Die Scheibe wird sodann 15 Minuten bei einer Temperatur von 37,8 °C konditioniert, worauf sie zwischen die zwei pa-

rallelen Platten des Plastometers eingesetzt wird, die ebenfalls bei einer Temperatur von $37,8^{\circ}\text{C}$ gehalten worden ist. Die obere Platte, die mit 5 kg belastet ist, und die an ein Mikrometer angeschlossen ist, das dazu dient, die Höhe der Scheibe nach der Kompression abzumessen, wird auf die Scheibe hinuntergelassen und in dieser Stellung 15 Minuten lang belassen. Die resultierenden Mikrometerablesungen, in Millimeter, zeigen die Beständigkeit gegenüber einem plastischen Schluss auf dem Teil der Polymerproben an, die untersucht werden. Hohe Plastizitätswerte zeigen eine grössere Beständigkeit gegenüber einem Fluss an und geben somit ein festeres Polymeres an, während niedrige Plastizitätswerte eine geringere Beständigkeit gegenüber einem Fluss und somit ein weiches Polymeres anzeigen.

Gewünschtenfalls können herkömmliche Additive in die neuen erfindungsgemässen Klebstoffe eingearbeitet werden, um deren Eigenschaften zu modifizieren. Beispiele für solche Additive sind Weichmacher, wie Dioctylphthalat oder Harze, wie hydrierte Methyl-ester von Kolophonium und Diäthylenglykolester von Kolophonium, Füllstoffe oder Pigmente, wie Talk und Ton, sowie Antioxydantien, z.B. blockierte Phenole.

Bei der Verwendung der neuen erfindungsgemässen Klebstoffe zur Herstellung von Aufklebern, Dekorationsprodukten, Bändern und dergleichen können diese auf Substrate unter Anwendung von beliebigen Beschichtungstechniken aufgebracht werden, deren Anwendung von dem Praktiker gewünscht wird. Somit können z.B. diese modifizierten Copolymerlacke und -emulsionen auf eine ausgewählte Filmgrundlage aufgesprüht werden oder sie können unter Anwendung von beliebigen mechanischen Beschichtungsprozessen, beispielsweise unter Verwendung von Luftrakeln, Anhängerblättern, Messerbeschichtern, Umkehrwalzen oder Gravierungswalzen, aufgebracht werden. Zusätzlich kann der Klebstoff auch durch Übertragung des Klebstoffes von einem Trennblatt auf die ausgewählte Unterlage aufgebracht werden. Die Klebstoffe, die in Heißschmelzform vorliegen, werden in einem geschmolzenen Zustand mittels jeder beliebigen herkömmlichen Heißschmelzbeschichtungs-

methode aufgebracht, z.B. durch Rakelbeschichten, Walzenbeschichten, Sprühen und Tauchen etc. Die Klebstoffe werden im allgemeinen mit Beschichtungsgewichten aufgetragen, die eine trockene Filmdicke im Bereich von etwa $10,1 \mu$ bis $76,2 \mu$ ergeben. Die Beschichtungsgewichte, mit denen diese Klebstoffe aufgebracht werden, variieren naturgemäss je nach dem verwendeten Polymeren, dem ausgewählten Substrat und dem speziellen Endprodukt.

Die erfindungsgemässen Klebstoffe können auf eine praktisch unbegrenzte Vielzahl von Substraten aufgebracht werden, z.B. auf Papier, Tuch, Pappe, Metallplatten und -folien, Faserglas, Schaumkunststoffe, Kautschuk, Cellophan, Holz- und Kunststofffilme und Platten, wie sie z.B. sich von Polyäthylenterephthalat, Polystyrol, Kautschukhydrochlorid, Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid herleiten. Darüberhinaus können die neuen Klebstoffprodukte zur Bindung und Laminierung von beliebigen, der oben angegebenen Substrate verwendet werden.

Nach der Aufbringung werden die aus Lacken oder Emulsionen gegossenen Klebstofffilme getrocknet, um das organische oder wässrige Lösungsmittel zu entfernen. Die geschmolzenen Heißschmelzkleber werden abgekühlt, um den Klebstoffilm zu verfestigen. Die resultierenden Klebstoffüberzüge gemäss dieser Erfindung sind durch ihre Empfindlichkeit gegenüber ultraviolettem Licht charakterisiert und sie können daher durch Belichten damit ohne weiteres vernetzt werden.

Um die erfindungsgemässen Klebstoffe zu vernetzen, ist es lediglich erforderlich, den Klebstoffilm einer Ultraviolettquelle, d.h. einer Strahlung mit einer Wellenlänge von 2000 bis 4000 \AA über einen genügenden Zeitraum auszusetzen, dass die gewünschte Menge der Vernetzung erhalten wird und doch kein unerwünschter Abbau des Polymeren erfolgt, wobei sich der Abbau durch eine Verfärbung und eine ausgeprägte Verschlechterung der physika-

lischen Eigenschaften der Polymermasse anzeigt. Die Aussetzungszeit hängt auch von der Strahlungsquelle sowie vom Abstand zwischen der Quelle und dem Klebstofffilm ab.

Wie bereits ausgeführt wurde, wird die Vernetzung auf dem Klebstoff durchgeführt, nachdem dieser auf das gewünschte Substrat aufgeschichtet worden ist, d.h. zu einem verformten Körper verformt worden ist. Diese Aufeinanderfolge der Stufen wird bevorzugt, da eine Ausfällung oder Gelierung, die von der Vernetzung der Polymeren herrührt, während diese sich in flüssiger Form befinden, die nachfolgende Substrataufbringung des Klebstofffilmes stören.

Der vernetzte Klebstoff ist nun durch seine Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln charakterisiert, in denen er normalerweise sich auflösen oder damit erweichen würde. Weiterhin ist er durch einen erhöhten Williams Plastizitätswert und - was noch wichtiger ist - durch überlegene druckempfindliche Eigenschaften gekennzeichnet.

Um die charakteristischen Eigenschaften der Klebrigkeit, der Klebrigkeitsretention und der Kohäsion der erfindungsgemässen neuen klebenden Copolymere zu zeigen, können die unten beschriebenen Tests durchgeführt werden.

180° Haltetest

Dieser Test misst eine Kombination von klebenden und kohäsiven Eigenschaften. Bei der Vornahme dieses Tests werden Filme aus den zu untersuchenden Klebstoffen auf eine Polyäthylenterephthalatfilmgrundlage mit einer Nassdicke von 76,2 μ aufgebracht. Die Testproben, die eine Breite von 2,54 cm und eine Länge von 7,62 cm haben, werden durch Daumendruck fest auf die Oberseite eines 1,27 cm - Chromstahlbarren gepresst, der 180° gegen die Vertikale geneigt ist. Die Dimensionen der angehafteten Gegend betragen 1,27 cm x 2,54 cm. Der Teil der Probe, der sich nach unten erstreckt, wird ungefähr 2,54 cm nach rückwärts gefaltet

und am unteren Ende wird ein 500 g - Gewicht angebracht. Als 180° Haltezeit wird der Zeitraum aufgenommen, der erforderlich ist, dass die Probe versagt, d.h. bis dass der Film sich von dem Barren abtrennt oder entlaminert.

Nach dem Versagen werden Übertragungsuntersuchungen durchgeführt, um die Menge der Klebstoffübertragung von der Probe, die dann an dem Metallbarren haftet, zu erfassen. Naturgemäss ist es von Vorteil, einen kohäsiven Übergang mit Proben zu haben, die eine lange Haltezeit aufweisen.

180° Abschälungs-Adhäsionstest

Dieser Standard-Adhäsionstest gemäss ASTM Norm D-1000 dient dazu, um die Adhäsionsfestigkeit der erfindungsgemässen Klebstoffe zu bestimmen. Die Proben werden wie beim obigen 180° Halte-test vorbereitet. Bei dem Test geht man so vor, dass man die Kraft misst, die erforderlich ist, um die Klebstofftestprobe mit einem Winkel von 180° von einer Edelstahlplatte mit einer Zuggeschwindigkeit von 30,5 cm pro Minute abzustreifen oder zu delaminieren. Um die Zugkraft zu ergeben, wird ein Instron Tensile Tester verwendet. Sodann wird die Kraft, die erforderlich ist, um eine Entlaminierung zu bewirken, als 180° Abschälungskraft aufgezeichnet.

Die Erfindung wird in den Beispielen erläutert. In diesen Beispielen wurden sämtliche Herstellungen der Copolymeren entsprechend dem Verfahren der US-PS 3 575 925 durchgeführt. Alle Konzentrationen sind als Gewichtsprozent angegeben, sofern nichts anderes ausgeführt wird.

Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines druckempfindlichen Klebstoffes gemäss dieser Erfindung.

Es wurde eine Äthylacetatlösung der folgenden Copolymerzusammensetzung hergestellt: 50 Gew.% Octylacrylat, 45 % Vinylacetat und

5 % (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-ortho-benzoylbenzoat. Der resultierende Copolymerklebstoff hatte einen Harzfeststoffgehalt von 56 Gew.%, eine wie oben bestimmte Williams-Plastizität von 0,30 und eine Intrinsikviskosität (I.V.) von 0,26 dl/g, gemessen in Toluol.

Genügende Mengen des oben beschriebenen Klebstoffes wurden sodann auf 8 Streifen von Polyäthylenterephthalatfilmen mit einer Dicke von 25,4 μ aufgeschichtet, so dass ein trockener Klebstofffilm mit einer Dicke von 25,4 μ erhalten wurde. Sodann wurden die Klebstoff tragenden Streifen in 4 Paare aufgeteilt, von denen ein Paar beiseite genommen wurde, um als Kontrollmuster zu dienen. Jedes der restlichen drei Paare (A, B und C) wurde sodann einer Ultraviolettlichtquelle in einem Abstand von 30,5 cm. von der Quelle über unterschiedliche Zeiträume ausgesetzt. Als Lichtquelle wurde eine 275 Watt - Sonnenlichtlampe (General Electric R. S.) verwendet. Sodann wurden jeweils eines der belichteten Paare und eines der nicht belichteten Kontrollmuster untersucht, um die klebenden und kohäsiven Eigenschaften mittels des oben beschriebenen 180° Abschälungstests und des 180° Haltetests zu bestimmen. Die anderen Proben jedes Paares wurden 1 Woche in einem Ofen bei 60,0°C gelagert, bevor sie in ähnlicher Weise untersucht wurden. In Tabelle I sind die Vergleichsergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt.

Tabelle I

Untersuchtes Material	Aussetzungszeit (Minuten)	180° Abschälungstest (g)		180° Halte- test (Minuten)	
		frisch	gealtert	frisch	gealtert
Kontrollprobe	0	1474	1503	4,5	6
Probe A	2	1871	1814	6	8
Probe B	4	2070	2126	13	17
Probe C	8	1389	1162	12,5(h)	7 (h)

Die obigen Ergebnisse zeigen, dass die klebenden und kohäsiven Eigenschaften der vernetzten Proben im allgemeinen besser waren als diejenigen der nicht vernetzten Kontrollprobe.

Die oben beschriebene Verfahrensweise kann unter identischen Bedingungen wiederholt werden, wobei jede beliebige Kombination von Acrylat- und Methacrylatestermonomeren, Vinyläther und Estermonomeren und Ultraviolett-Sensibilisatormonomeren, wie sie oben angegeben wurde, verwendet werden kann. In jedem Fall werden verbesserte druckempfindliche Eigenschaften erhalten.

Beispiel 2

Dieses Beispiel beschreibt die Eignung eines vernetzbaren Ultraviolettlicht sensibilisierenden Comonomeren mit einem polymerisierbaren Gemisch von 1:1 Vinylacetat und Alkylacrylat zur Herstellung von erfindungsgemässen Klebstoffen.

In diesem Falle bestand das Reaktionsgemisch aus einer Äthylacetatlösung, die 48 Gew. % Vinylacetat, 48 % 2-Äthyl-hexylacrylat und 4 % (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propylbenzoylbenzoat enthielt. Das resultierende Reaktionsprodukt hatte einen Gesamtstoffgehalt von 60 Gew. %, einen Williams-Plastizitätswert von 0,42 und einen I.V.-Wert von 0,31 dl/g in Toluol.

Sodann wurden zwei Testproben hergestellt, indem das oben beschriebene Copolymere auf Polyäthylenterephthalat zu einer Dicke des trockenen Filmes von 25,4 μ aufgeschichtet wurde. Wie in Beispiel 1 wurden die einzelnen Klebstoff tragenden Streifen ultraviolettem Licht ausgesetzt. Die Aussetzungszeiträume betrugen 1 und 2 Minuten. Die vernetzten Proben D und E wurden zusammen mit der nicht vernetzten Kontrollprobe untersucht und entsprechend der oben angegebenen Tests bewertet. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Untersuchtes Material	180° Abschälungs- test (g)	180° Haltetest (Stunden)
Kontrollprobe	1077	0,75
Probe D	964	2
Probe E	822	5

Die obigen Werte illustrieren die Klasse von Ultraviolettlicht sensibilisierenden Vernetzungscomonomeren, die gemäss der Erfindung wirksam zur Herstellung von druckempfindlichen Klebstoffmischungen verwendet werden können, von denen ein erheblicher Teil des Comonomersystems Vinylacetat ist.

Beispiel 3

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer Heißschmelz-Klebstoffmischung, die für diese Erfindung typisch ist.

Die in diesem Beispiel hergestellte druckempfindliche Klebstoffmischung enthielt 60 Gew.% Octylacrylat, 38 % Vinylacetat und 2 % (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-ortho-benzoylbenzoat in einem Äthylacetatlösungsmittelsystem. Das resultierende Copolymer hatte eine Williams-Plastizität von 0,82. In diesem Fall wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Ein 25,4 μ dicker Film des Klebstoffes wurde auf Polyäthylenterephthalat als Heißschmelze aufgebracht. Der Klebstofffilm wurde sodann 5 Minuten bei den Bedingungen des Beispiels 1 einer Ultraviolettlichtquelle ausgesetzt. Sodann wurden nach den Standard-Abschälungs- und Haltetests doppelte Klebstoff tragende Streifenproben untersucht. Die erfindungsgemässe druckempfindliche Klebstoffmischung zeigte sehr gute Klebstoffeigenschaften zusammen mit einer sehr gut verbesserten Kohäsion.

Beispiel 4

Beispiel 3 wurde wiederholt, wobei jedoch nur 1 % (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-ortho-benzoylbenzoat verwendet wurde. Das resultierende Produkt zeigte klebende und kohäsive Eigenschaften, die denjenigen des Produkts des Beispiels 3 vergleichbar waren.

Beispiel 5

Beispiel 3 wurde wiederholt, wobei 4 % des Ultraviolettlicht sensibilisierenden Mittels verwendet wurden. Nach der Untersuchung der Klebstoff tragenden Streifenproben wurde festgestellt, dass die druckempfindlichen Klebstoffmischungen klebende und kohäsive Eigenschaften haben, die vergleichbar den entsprechenden Eigenschaften des Klebstoffes des Beispiels 3 waren.

Beispiel 6

Dieses Beispiel beschreibt die Eignung einer erfindungsgemässen druckempfindlichen Klebstoffmischung, die über eine relativ kurze Aussetzungsperiode belichtet wird.

Die Bestandteile für das polymerisierbare Harzgemisch waren ähnlich wie in Beispiel 3, mit der Ausnahme, dass die Konzentrationen wie folgt variiert wurden: 62 Gew.% Octylacrylat, 33 % Vinylacetat und 5 % (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-ortho-benzoylbenzoat. Erneut wurde Äthylacetat als Lösungsmittel bei der Polymerisationsreaktion verwendet. Dieses wurde sodann durch Destillation entfernt. Das resultierende Copolymere hatte eine Williamsplastizität von 0,62.

Zwei Streifen von Polyäthylenterephthalat wurden sodann mit 25,4 u dicken Filmen dieser Klebstoffmischung durch Heißschmelztechniken beschichtet. Einer der beschichteten Streifen wurde 2 Minuten gemäss Beispiel 1 ultraviolettem Licht ausgesetzt. Sodann wurde die nicht ausgesetzte Kontroll- und die ausgesetzte vernetzte Probe untersucht und nach den Standard-Abschälungs- und Haltetests bewertet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in

Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Untersuchtes Material	180° Abschälungs- test (g)	180° Halte- test (Stunden)
Kontrollprobe (nicht ausgesetzt)	680	2
Probe (ausgesetzt)	624	24

Diese Ergebnisse zeigen selbst bei einer relativ kurzen Aus-
setzungszeit eine verbesserte Kohäsionsfestigkeit, ohne einen
signifikanten Verlust an Adhäsion.

Beispiel 7

Das Beispiel 6 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass 0,5 %
(2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-ortho-benzoat anstelle
von (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-ortho-benzoylbenzoat ver-
wendet wurden und dass 66,5 Gew.% Octylacrylat und 33 % Vinyl-
acetat eingesetzt wurden. Bei einer Untersuchung gemäss Beispiel
1 zeigte das resultierende Produkt verbesserte adhäsive und
kohäsive Eigenschaften.

Beispiel 8

Dieses Beispiel beschreibt die Eignung eines Ultraviolettlicht-
sensibilisators gemäss dieser Erfindung bei der Herstellung ei-
ner Klebstoffmischung auf der Basis eines Alkylacrylathomopoly-
meren.

In diesem Falle enthielt die druckempfindliche Klebstoffmischung
95 Gew.% n-Butylacrylat und 5 % (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-
ortho-benzoylbenzoat. Die Polymerisation wurde unter Verwendung
von Äthylacetat als Lösungsmittel durchgeführt. Das
resultierende Copolymere hatte eine Williams-Plastizität
von 1,44. Teile dieses Produkts wurden sodann auf drei Poly-
äthylenterephthalatstreifen zu einer

409837/0997

Dicke des trockenen Filmes von 25,4 μ aufgeschichtet. Einer der beschichteten Streifen wurde beiseite genommen, um als nicht ausgesetzte Kontrollprobe verwendet zu werden. Die restlichen zwei Proben (F und G) wurden sodann wie oben beschrieben 2 und 4 Minuten lang ausgesetzt. Die Eigenschaften der nicht ausgesetzten und der ausgesetzten Proben wurden sodann nach den oben beschriebenen Adhäsions- und Kohäsionstests bewertet. In Tabelle IV sind die entsprechenden Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle IV

Untersuchtes Material	180° Abschälungs-test (g)	180° Halte-test (Stunden)
Kontrollprobe	1680	0,02
Probe F	1417	0,05
Probe G	1247	3,0

Aus den obigen Werten wird ersichtlich, dass die Kohäsion der ausgesetzten Proben besser war als bei der Kontrollprobe, was in erster Linie auf die Vernetzung zurückzuführen ist, die durch das Aussetzen induziert wurde.

Beispiel 9

Das Beispiel 6 wurde erneut wiederholt, wobei 2 % (2-Hydroxy-3-acryloxy)-propyl-ortho-benzoat anstelle von (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-ortho-benzoylbenzoat zusammen mit 65 Gew.% Octylacrylat und 33 % Vinylacetat verwendet wurden. Die Adhäsions- und Kohäsionstests der ausgesetzten vernetzten Proben erbrachten vergleichbare Werte wie in den vorstehenden Beispielen.

Beispiel 10

Dieses Beispiel zeigt die Eignung eines äthylenisch ungesättigten Phenanthroylbenzoesäurederivats gemäss dieser Erfindung.

Das Beispiel 8 wurde wiederholt, wozu 8 % 1-(2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-2-(9-phenanthroyl)-benzoat anstelle von (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-ortho-benzoylbenzoat verwendet wurden. Das resultierende Produkt zeigte bei der Aussetzung und Untersuchung ausgezeichnete Adhäsions- und Kohäsionseigenschaften.

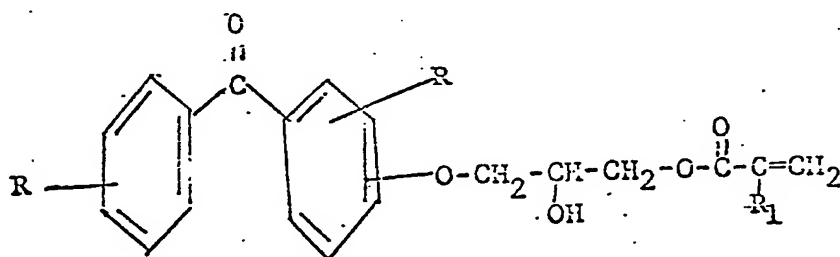
Beispiel 11

Dieses Beispiel zeigt die Eignung von äthylenisch ungesättigtem Naphthophenon gemäss dieser Erfindung.

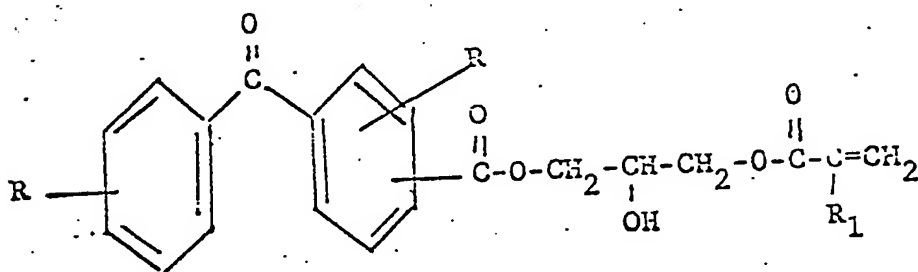
Das Beispiel 8 wurde erneut wiederholt, wobei 1 % (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-1-benzoyl-naphthalin anstelle von (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-ortho-benzoat zusammen mit 99 Gew.% n-Butylacrylat verwendet wurden. Das resultierende Produkt zeigte bei der Durchführung der beschriebenen 180° Halte- und Abschälungstests ausgezeichnete Adhäsions- und Kohäsionseigenschaften.

P a t e n t a n s p r ü c h e

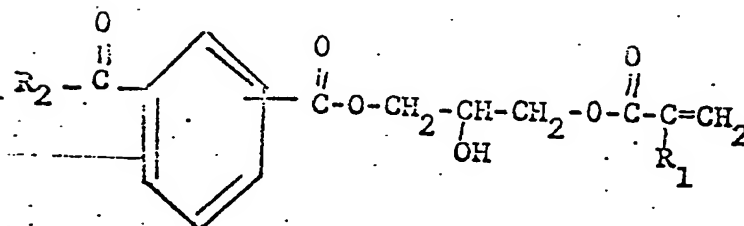
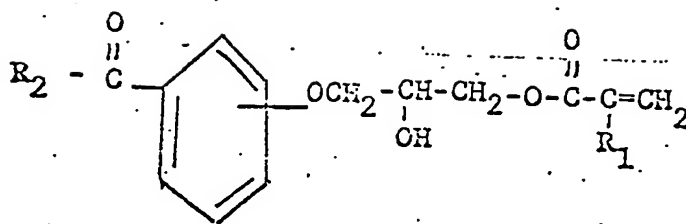
1. Druckempfindlicher Klebstoff, dadurch gekennzeichnet, dass er ein Copolymeres umfasst, welches Teile enthält, die sich von folgendem herleiten: 1) mindestens einer äthylenisch ungesättigten Verbindung aus der Gruppe Alkylester von Acrylsäure und Methacrylsäure, wobei die Alkylgruppe mindestens 2 Kohlenstoffatome aufweist und 2) mindestens einem äthylenisch ungesättigten Comonomeren aus der Gruppe (a) Äther- und Esterderivate von substituierten Benzophenonen der folgenden Formeln:



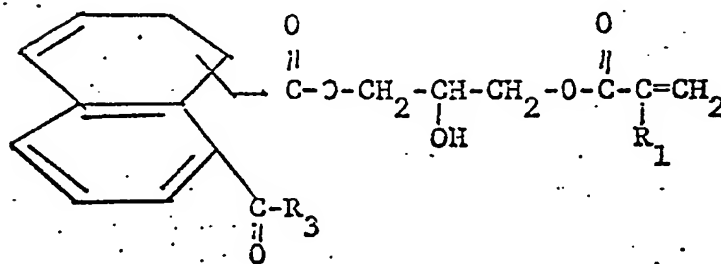
und



worin R Wasserstoff oder Niedrigalkyl und R_1 Wasserstoff oder Methyl bedeuten und (b) Äther- und Esterderivate von substituierten Benzoesäuren, Phenolen und Naphthalinsäuren der folgenden Formeln:



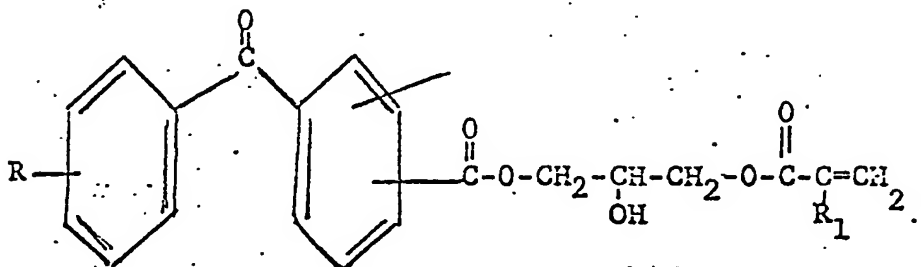
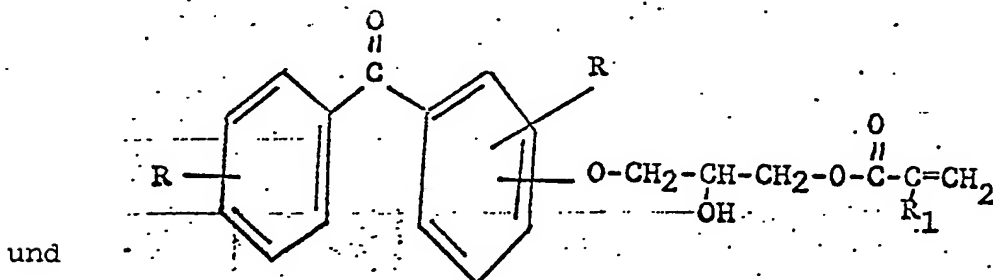
und



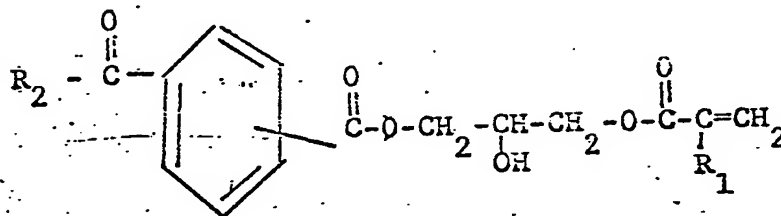
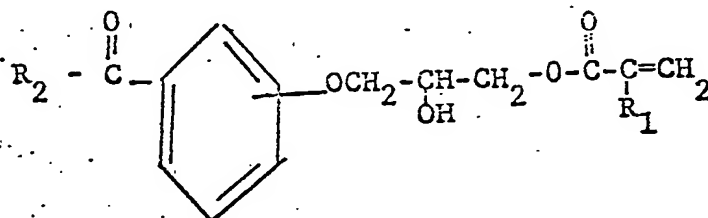
worin R_1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R_2 für Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthracenyl steht und R_3 Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthracenyl bedeutet.

2. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte Acrylsäure- und Methacrylsäureesterkonzentration in dem druckempfindlichen Klebstoffpolymeren mindestens etwa 35 Gew.% beträgt.
3. Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymere Teile enthält, die sich mindestens von einem weiteren copolymerisierbaren Comonomeren aus der Gruppe Vinylester, Vinyläther, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, äthylenisch ungesättigte Carbonsäuren, Nitrile von äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, Anhydride von äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und C₁-C₄ Alkylhalbestern von Maleinsäure und Fumarsäure herleiten.
4. Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er in der Form einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel vorliegt.
5. Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er in fester Form vorliegt.
6. Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymere eine Williams-Plastizität von bis zu etwa 2,0 hat.
7. Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das äthylenisch ungesättigte Comonomere (2) in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 50,0 Gew.%, bezogen auf die Polymerfeststoffe, vorliegt.
8. Klebstoff nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymere 48 Gew.% Vinylacetat, 48 Gew.% 2-Äthylhexylacrylat und 4 Gew.% (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-ortho-benzoylbenzoat enthält.

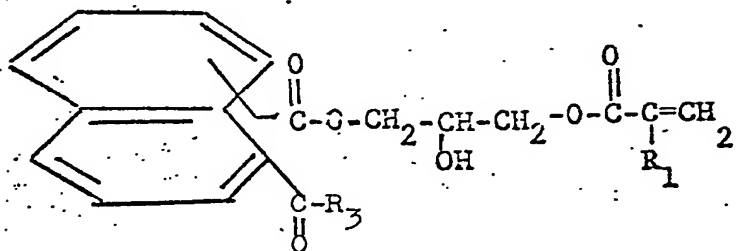
9. Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 2 oder 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymere 95 Gew.% n-Butylacrylat und 5 Gew.% (2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-ortho-benzoylbenzoat enthält.
10. Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 2 und 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymere 92 Gew.% n-Butylacrylat und 8 Gew.% 1-(2-Hydroxy-3-methacryloxy)-propyl-2-(9-phenanthroyl)-benzoat enthält.
11. Festes Substrat, welches an mindestens einer Oberfläche mit einem druckempfindlichen Klebstoff beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff ein Copolymeres ist, welches Einheiten enthält, die sich von folgendem herleiten: 1) mindestens einer äthylenisch ungesättigten Verbindung aus der Gruppe Alkylester von Acrylsäure und Methacrylsäure, wobei die Alkylgruppe mindestens 2 Kohlenstoffatome aufweist und 2) mindestens einem äthylenisch ungesättigten Comonomeren aus der Gruppe (a) Äther- und Esterderivate von substituierten Benzophenonen der folgenden Formeln:



worin R Wasserstoff oder Niedrigalkyl und R₁ Wasserstoff oder Methyl bedeuten und (b) Äther- und Esterderivate von substituierten Benzoesäuren, Phenolen und Naphthalinsäuren der folgenden Formeln:



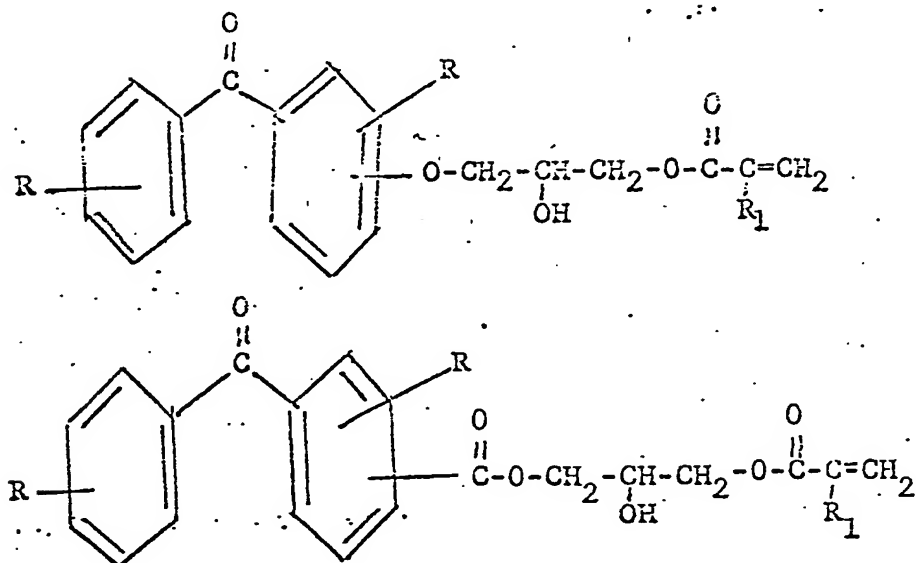
und



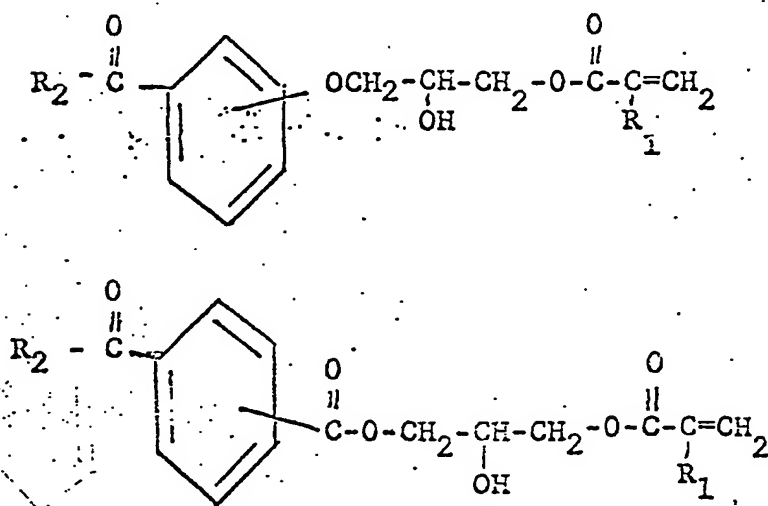
worin R₁ Wasserstoff oder Methyl bedeuten, R₂ für Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthracenyl steht und R₃ Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthracenyl bedeutet.

12. Substrat nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte Acrylsäure- und Methacrylsäureesterkonzentration in dem druckempfindlichen Klebstoffcopolymeren mindestens etwa 35 Gew.-% beträgt.
13. Substrat nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das äthylenisch ungesättigte Comonomere (2) in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 50,0 %, bezogen auf das Gewicht der Polymerfeststoffe, vorhanden ist.
14. Substrat nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymere Teile enthält, die sich mindestens von einem weiteren copolymerisierbaren Comonomeren aus der Gruppe Vinylester, Vinyläther, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, äthylenisch ungesättigte Carbonsäuren, Nitrile von äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, Anhydride von äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und C_1 - C_4 Alkylhalbestern von Maleinsäure und Fumarsäure herleiten.
15. Substrat nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Klebstoffcopolymere eine Williams-Plastizität von bis zu etwa 2,0 besitzt.
16. Substrat nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der druckempfindliche Klebstoff durch Aussetzen an eine Strahlung mit einer Wellenlänge von 2000 bis 4000 Å vernetzt worden ist.
17. Verfahren zur Herstellung von druckempfindlichen Klebstoffen auf der Grundlage von Copolymeren, die Teile enthalten, welche sich von Alkylestern von Acrylsäure und Methacrylsäure herleiten, dadurch gekennzeichnet, dass man
(A) 1) mindestens eine äthylenisch ungesättigte Verbindung aus der Gruppe Alkylester von Acrylsäure und Methacrylsäure, wobei die Alkylgruppen mindestens 2 Kohlenstoffatome besitzen und 2) mindestens ein äthylenisch ungesättigtes

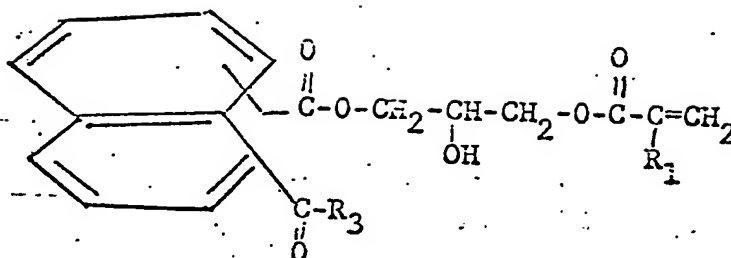
Comonomeres aus der Gruppe (a) Äther- und Esterderivate von substituierten Benzophenonen der folgenden Formeln:



worin R Wasserstoff oder Niedrigalkyl und R_1 Wasserstoff oder Methyl bedeuten und (b) Äther- und Esterderivate von substituierten Benzoesäuren, Phenolen und Naphthalinsäuren der folgenden Formeln:



und



worin

R_1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R_2 für Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthracenyl steht und R_3 Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthracenyl bedeutet, copolymerisiert und dass man

(B) die druckempfindliche Klebstoffmischung einer Strahlung mit einer Wellenlänge von 2000 bis 4000 Å aussetzt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte Acrylsäure- und Methacrylsäureesterkonzentration in dem druckempfindlichen Klebstoffcopolymeren mindestens etwa 35 Gew.% beträgt.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass das äthylenisch ungesättigte Comonomere (2) in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 50,0 Gew.%, bezogen auf die Polymerfeststoffe, vorhanden ist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymere Teile enthält, die sich mindestens von einem weiteren copolymerisierbaren Comonomeren aus der Gruppe Vinylester, Vinyläther, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, äthylenisch ungesättigte Carbonsäuren, Nitrile von äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, Anhydride von äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren

und C_1-C_4 Alkylhalbestern von Maleinsäure und Fumarsäure herleiten.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Bestrahlung das Klebstoffcopolymer eine Williams-Plastizität von bis zu etwa 2,0 besitzt.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man den Klebstoff auf mindestens eine Oberfläche eines festen Substrats vor dem Aussetzen an die Strahlung aufschichtet.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass man den druckempfindlichen Klebstoff in Form einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel anwendet und dass man das organische Lösungsmittel zwischen den Beschichtungs- und Bestrahlungsstufen entfernt.